

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-162331

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 D 53/34

識別記号  
1 3 0

庁内整理番号  
7404-4D

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月17日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 7 頁)

⑭ 窒素酸化物を含む排ガスの湿式無害化法

小田原市中曽根35-5

⑮ 出 願 人 田中実

小田原市中曽根35-5

⑯ 特 願 昭54-68837

⑰ 出 願 昭54(1979)6月4日

⑱ 代 理 人 弁理士 木村正己 外1名

⑲ 発 明 者 田中実

明 細 書

1. 発明の名称

窒素酸化物を含む排ガスの湿式無害化法

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) 窒素酸化物を含むガス流に空気を混合して該ガス温度を45℃以下にする工程、(b) 得られた冷却ガスを水分含量30%以下の活性炭をそなえた酸化触媒層に通してガス流に含まれる窒素酸化物を二酸化窒素に酸化すると共に活性炭に吸着させる工程および(c) (b) 工程からの活性炭を15% (重量) 以上の濃度の亜硫酸塩水溶液で洗滌して活性炭に吸着された二酸化窒素を窒素ガスに還元すると同時に活性炭を再生する工程を包含することを特徴とする窒素酸化物を含む排ガスの湿式無害化法。
- (2) 上記排ガス流は脱硫工程から来るガス流である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 上記(a) 工程において金属酸化物の触媒層を通して賦活した空気を窒素酸化物を含むガス

流に混合する特許請求の範囲第1項記載の方法。

- (4) 上記(b) 工程において、ガス流に含まれる窒素酸化物の酸化を金属酸化物と活性炭との共存下で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (5) 上記(b) 工程において、各活性炭層の上方にそれぞれ洗滌装置をそなえた多段酸化触媒層を用いる特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (6) 上記(c) 工程における還元剤は亜硫酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (7) 上記(a) 工程において排ガスに混合する空気は圧縮、断熱膨張により冷却した空気である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を含む工業排ガス、燃焼排ガスから湿式法により上記有害物質を除去し、かつ硝酸イオンおよび亜硝酸イオンなどの二

(1)

(2)

次公害のおそれのある有害物質を排出しない脱硝法に関するもので、とくに従来の湿式脱硝装置の後に設置し、脱硫と脱硝とを直列に行なうことができる利点がある。

燃焼設備、工業設備よりの排ガス中に含まれる窒素酸化物を湿式法により脱硝して無害化する試みは種々実施された。特に排ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  を燃焼排ガスに含まれる  $\text{SO}_2$  で還元して無害化できれば好都合であると期待されているが、いまだ十分な成果が得られていない。

その主な原因は、窒素酸化物のうち  $\text{NO}_2$  は水に対して溶解度も大きく還元剤により容易に窒素に還元されて無害化するが  $\text{NO}$  は水に対して難溶性であつて反応性に乏しく簡単に還元されないため無害化は困難であるためである。

本発明者は鋭意研究の結果、 $\text{NO}_x$  を直接還元する方法を採用せず、気相反応で一度  $\text{NO}_2$  に酸化した後改めて液相反応にて窒素ガスに還元する湿式無害化法を発見して本発明に到達した。更に詳細に説明すれば、本発明は(a)窒素酸化物を含むガス

(3)

ことがわかつていても低温で酸化する方法が採用されなかつた理由の一つとも考えられる。排ガスの冷却には一般に散水による冷却法が採用されるが、排ガスに含まれる窒素酸化物の濃度が低い場合には空気を混合する方式が排ガス中の窒素濃度を増大させしめ、次工程の  $\text{NO}$  の酸化にも有利であることから本発明では空気を混合して排ガスの温度を  $45^\circ\text{C}$  以下に冷却する方法を採用した。本発明方法では排ガスと空気との強い攪拌混合を実施するため圧縮空気 ( $2\text{ kg/cm}^2$  以下) を使用するのが有利でありまた圧縮後断熱膨張により冷却した空気を使用することもできる。

#### 酸化工程

排ガス中に含まれている窒素酸化物を二酸化窒素に酸化する方法には、従来(1)次亜塩素酸ソーダなどの酸化剤による方法、(2)オゾンによる酸化法および(3)活性炭、シリカゲルなどの触媒による方法が報告されているが、公害防止の見地に限つてみてもこれらの方法には次のような欠点がある。すなわち亜塩素酸ソーダおよびオゾンなどの酸化

(5)

剤に空気を混合して排ガス温度を  $45^\circ\text{C}$  以下にする工程、(b)得られた冷却ガスを水分含量  $30\%$  (重量) 以下の湿潤活性炭をそなえた酸化触媒層に通してガス流に含まれる窒素酸化物を二酸化窒素に酸化すると共に活性炭に吸着させる工程、および(c)(b)工程よりの活性炭層を濃度  $15\%$  (重量) 以上の亜硫酸塩水溶液で洗滌して活性炭に吸着させた二酸化窒素を窒素ガスに還元すると同時に活性炭を再生する工程を包含する排ガス中特に脱硝工程後の工業排ガスおよび燃焼排ガスに含まれる窒素酸化物を湿式無害化する方法に関するものである。

#### 冷却工程

排ガス中に含まれる  $\text{NO}$  を  $\text{NO}_2$  に酸化する反応速度は低温である程速くなる。排ガスの温度を  $45^\circ\text{C}$  以下にすれば窒素酸化物の酸化反応速度は相当に速くなる。しかしながら普通脱硝装置をでた排ガスは  $60^\circ\text{C}$  前後であるのでこれを更に冷却することは処理ガス量が多量であるため工学的には困難である。従つて  $\text{NO}$  の酸化反応は低温ほどよい

(4)

剤による酸化法では硝酸塩、亜硝酸塩のほか多量のオゾンが必要とする欠点がある。

また活性炭吸着法では、活性炭の再生に問題があり、不活性ガスによる高温脱附再生法が提案されているが回収された高濃度の  $\text{NO}$  の処理に難点がある。また酸化剤として活性炭を使用すれば排ガス中に含まれる  $\text{NO}$  は  $\text{NO}_2$  に酸化され、 $\text{NO}_2$  は容易に活性炭に吸着されるが  $\text{NO}$  は殆んど吸着されない。従つて排ガス中に含まれる  $\text{NO}$  を  $\text{NO}_2$  に酸化後活性炭層を通過させれば排ガスに含まれる窒素酸化物の除去は可能になる。

活性炭の酸化吸着能力は乾燥時が最も良好であるが、乾燥に要する設備、操作、時間および費用を考慮に入れると実用上完全乾燥状態が最良の方法であるとは限らない。湿潤状態あるいは半乾燥状態がより有利な場合もありうる。

活性炭の湿潤状態と  $\text{NO}$  除去率との関係を示す第1表から水分含量  $30\%$  (重量) 以下の湿潤活性炭を使用すれば  $95\%$  以上の  $\text{NO}$  除去率が達成できることが明らかである。

(6)

また活性炭による NO の酸化を促進するため活性炭に金属酸化物を混合した活性炭-金属酸化物混合触媒を使用すれば一層有利である。

更に排ガスに混合する空気を混合前予じめ金属酸化物触媒層に通じて賦活して使用すれば NO の酸化を一層促進することができる。使用される金属酸化物触媒は例えば黄土、酸化鉄、沼鉄鉱および鉄くづである。

NO の酸化を実施するための装置は固定床触媒をそなえたものであるが、各段の上方にそれぞれ洗滌装置をそなえた多段式酸化塔を使用すれば同一装置で酸化と次工程の洗滌(触媒の再生)とを実施できるので従来法のように複数塔式として切替操作をする必要がないので有利である。

#### 還元工程

排ガスに含まれる NO を酸化吸着した活性炭は亜硫酸塩の水溶液で洗滌すれば窒素ガスに還元される。第2表および第3表より NO<sub>2</sub> を吸着した活性炭を亜硫酸塩水溶液で洗滌すれば NO<sub>2</sub> の除去率は100%に達することが示されている。これより

(7)

吸着された後該塔の塔底から導管(7)により系外に排出する。次に NO<sub>2</sub> を吸着した活性炭触媒層(8)は導管(9)から還元剤水溶液からなる洗滌液によつて洗滌し、洗滌後排液は導管(10)から排出して容器(11)に集められる。容器(11)に集められた洗滌液はポンプ(5)、導管(9)により循環使用される。一部は導管(6)から系外に排出される。新しい洗滌液は導管(2)により循環液に加えられる。洗滌後の活性炭層は再生され、NO の酸化に使用される。

また第2図は本発明の一変型であつて酸化塔として2以上の活性炭触媒層をそなえしかも各触媒層の上方にそれぞれ洗滌装置をそなえた多段酸化塔を使用した場合の排ガス湿式脱硝法のフローシートを示したものである。該塔において、NO を酸化吸着後一段づゝ逐次洗滌すれば他の段では水切り(半乾燥)が行なわれ、排ガスに含まれる NO を酸化吸着するに適當な水分含量(30%以下)の活性炭触媒層にすることができる。酸化塔全体からみれば NO<sub>x</sub> の除去と活性炭触媒層の再生とを同時に行なうことが可能となり、従来法のよ

(9)

還元剤水溶液の濃度は15%(重量)以上が適当であることがわかつた。

この濃度では排ガス中の窒素酸化物の除去率はほぼ完全になると共に活性炭洗滌後の排液中には NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンは殆んど存在せず、大部分は窒素ガスに還元された。

更に第4表より還元剤水溶液の濃度は20ないし30%(重量)が適当である。

本発明方法で使用できる亜硫酸塩はアンモニウム塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩である。

以下に添附図面によつて本発明を説明するが、これに限定されるものではない。

第1図は活性炭よりなる固定触媒層をそなえた酸化塔を使用した場合の排ガスの湿式脱硝法のフローシートを示したものである。

第1図において、脱硝工程から来る脱硝された排ガス(1)は導管(3)より吹き込まれた空気と混合した後、上記酸化塔(4)の塔頂から送入し、排ガスに含まれる NO を活性炭触媒層(8)上で NO<sub>2</sub> に酸化、

(8)

うに洗滌塔を必要としない利点がある。

更に本発明の他の一変型では第3図に示すように排ガス(1)に混合する空気を予じめ金属酸化物触媒(2)をそなえた酸化塔(3)に送られ賦活した後排ガス(1)に混合される。

例、

NO 濃度 250 PPM、NO<sub>2</sub> 濃度 50 ないし 100 PPM および SO<sub>2</sub> 濃度 1000 PPM を含む排ガスを活性炭処理し、NO<sub>x</sub> 特 NO および SO<sub>2</sub> の除去率をそれぞれ調べた。吸着に使用した活性炭の状態および接触時間は第1表に示した。

(10)

第 1 表 活性炭による NO<sub>x</sub> および SO<sub>2</sub> の吸着

特開昭55-162331(4)

番号	活性炭の状態	水分 %	PH	接触時間 (秒)	吸着時間 (hr)	NO 除去率 (%)	吸着量 g/g		SO <sub>2</sub> 除去率 (%)	吸着量 SO <sub>2</sub>
							NO	NO <sub>2</sub>		
1	乾燥	0 ~ 8.2	—	3	>38	100 ~ 92	>32.2	>26.6	( SO <sub>2</sub> ガスなし )	
2	水湿润	27 ~ 8	7.6	3	23	85 ~ 60	15.4	9.4	( " " )	
3	"	62 ~ 30	2.7	3	13	( NO <sub>x</sub> ガスなし )			100 ~ 87	129.1
4	5% 亜硫酸水	68 ~ 34	3.2	3	13	( " " )			100 ~ 55	114.8
5	"	25 ~ 16	7.7	4.5	13	97 ~ 0	6.2	3.3	100 ~ 71	84.0
6	10% "	25 ~ 16	6.7	4.5	13	96 ~ 33	6.8	2.1	100 ~ 93	82.0
7	10% 亜硫酸水	23 ~ 14	2.2	4.5	16	92 ~ 25	6.8	0.8	100 ~ 99	78.1
8	30% "	24 ~ 12	7.3	4.5	>29	99	>12.3	>8.5	( SO <sub>2</sub> ガスなし )	

( 11 )

(注) 表中、吸着時間は No 1 において NO 除去率が 100 % から 92 % に低下するまでの時間 (hr) をいう。

表中、No 8 が最良の結果を示している。

第 2 表より亜硫酸アンモニウム塩水溶液による窒素酸化物の除去は NO より NO<sub>2</sub> が良好であることがわかった。

第 1 表より排ガス中に SO<sub>2</sub> が存在していると NO<sub>x</sub>、特に NO の吸着は著しく阻害され、SO<sub>2</sub> の吸着が終了した後 NO の吸着が始まる。このことは NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> の活性炭による同時処理は可能であるが、能率的ではなく、SO<sub>2</sub> を予じめ他の方法で除去した後 NO のみを活性炭処理するのが得策であることがわかった。

次に第 1 表 No 8 に示す条件で活性炭に酸化吸着された窒素酸化物 ( NO<sub>x</sub> ) を濃度 30 % の亜硫酸アンモニウム塩の水溶液で洗滌した場合、経過時間と NO および NO<sub>2</sub> の除去率 (%) との関係を示した。

更に第 2 表において活性炭に吸着された NO および NO<sub>2</sub> の脱着試験結果を第 3 表に示した。

( 12 )

( 13 )

第2表 活性炭吸着、亜硫酸アンモニウム水溶液脱着によるNOx処理

活性炭 吸着時間 (hr)	NO		NO <sub>2</sub>	
	入口 PPM	出口 PPM	除去率%	入口 PPM 出口 PPM 除去率%
0.5	170	17	90	70 0 100
1.5	270	17	94	80 0 100
3.0	220	7	97	80 0 100
6.0	280	1	100	270 0 100
10.0	300	0	100	260 0 100
16.0	270	5	98	170 0 100
22.0	150	5	97	100 0 100
29.0	200	5	98	350 0 100

(14)

次に亜硫酸化物を酸化吸着した活性炭の脱着に使用する洗滌液中の亜硫酸塩水溶液の濃度とNOおよびNO<sub>2</sub>の除去率との関係を第4表に示した。

(16)

特開55-162331(5)

第3表 脱着バランス

入		出	
NO より N	202.4	脱着液中のNO <sub>2</sub> 分	41.5
NO <sub>2</sub> より N	249.6		
計	452.0	計	41.5
		差 (N <sub>2</sub> として放出)	410.5

(15)

第 4 表 亜硫酸アンモニウム水溶液による $\text{NO}_x$ の洗滌

吸収液濃度	$\text{NO}$			$\text{NO}_2$			処理液 pH	液中の窒素分 吸収液中の %
	入口 PPM	出口 PPM	除去率	入口 PPM	出口 PPM	除去率		
10 %	270	180	28 ~ 40	100	30	60 ~ 88	4.1	6.2
20	220	110	31 ~ 63	260	7	96 ~ 98	7.9	0.5
30	210	110	44 ~ 63	320	6	97 ~ 99	7.7	0.2

( 17 )

第 4 表より $\text{NO}_2$ の除去率が $\text{NO}$ の除去率より良好であることがわかった。更に洗滌液中の亜硫酸塩の濃度は20%ないし30%が適当であることがわかった。

また脱硝後の洗滌液中の $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ イオン含量は微量で、大部分の窒素分は窒素ガスに還元された。

上記の洗滌液を使用することによつて排ガス中に $\text{NO}$ ガスが含まれたりまた脱硝(後の洗滌)液中に $\text{NO}_2^-$ イオン、 $\text{NO}_3^-$ イオンが含まれたりする従来法の問題点を解決することができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

添附図面第1図ないし第3図は本発明方法のフローシートを示したものである。

第1図は、単一の固定床触媒層をそなえた酸化塔を使用した場合のフローシートを示したものである。

第2図は複数の固定床触媒層をそなえた酸化塔を使用した場合のフローシートを示したものである。第3図は金属硫化物触媒層をそなえた酸化塔によつて予じめ試活した空気を混合する方式の本発明方法の

フローシートを示したものである。

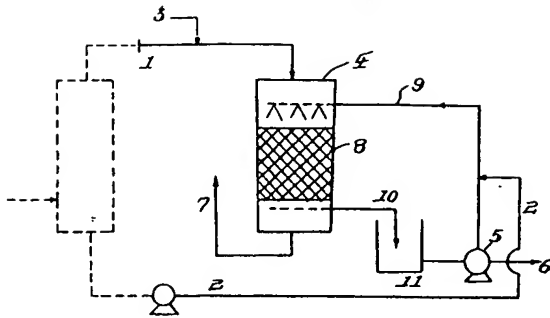
図において、...部分は脱硝工程を示したものである。

1・・・脱硝後の排ガス、2・・・脱硝排液、3・・・混合用空気、4・・・酸化塔、5・・・ポンプ、6・・・排液用導管、7・・・排ガス用導管、8・・・酸化触媒層、9・・・洗滌液用導管、10・・・脱硝排液用導管、11・・・容器、12・・・酸化触媒層、13・・・酸化塔。

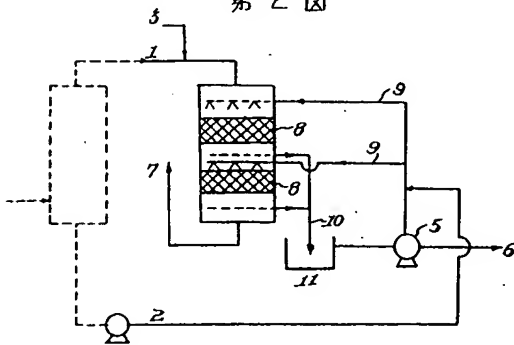
( 18 )

( 19 )

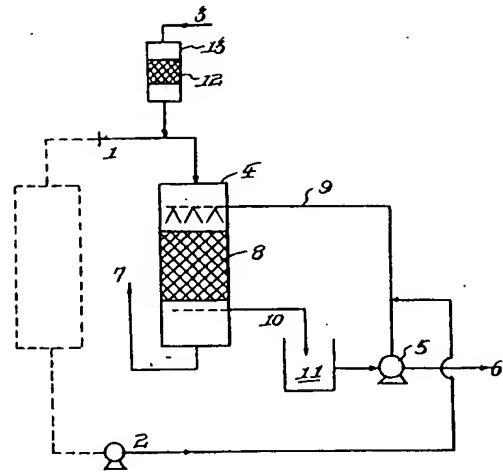
第1図



第2図



第3図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**